

PN - JP10006079 A 19980113
 PD - 1998-01-13
 PR - JP19960159314 19960620
 OPD - 1996-06-20
 TI - WELDING MATERIAL FOR FERRITIC HEAT RESISTANT STEEL
 IN - KOMAI NOBUYOSHI; MASUYAMA FUJIMITSU; YOKOYAMA TOMOMITSU
 PA - MITSUBISHI HEAVY IND LTD
 IC - B23K35/30 ; C22C38/00 ; C22C38/54
 - WPI / DERWENT

TI - Welding material for ferrite content heat resisting steels for heat exchangers - contains carbon, silicon, manganese, phosphorus, sulphur, chromium, niobium, nickel, molybdenum, vanadium, tungsten, rhenium, aluminium, boron, nitrogen, iron and irreversible impurity

PR - JP19960159314 19960620
 PN - JP10006079 A 19980113 DW199812 B23K35/30 005pp
 PA - (MITO) MITSUBISHI JUKOGYO KK
 IC - B23K35/30 ;C22C38/00 ;C22C38/54
 AB - J10006079 The material includes 0.03-0.12wt% of carbon, 0.1-0.7wt% of silicon, 0.1-1wt% of Mn, 0.002-0.025wt% of phosphorus, 0.001- 0.015wt% of sulphur, 0.8-3wt% of chromium, 0.01-1wt% of nickel, 0.1-3wt% of molybdenum, 0.01-0.5wt% of vanadium, 0.1-3wt% of tungsten and 0.01-0.2wt% of niobium. Then 0.1-1.5wt% of rhenium, 0.003-0.05wt% of aluminium, 0.0001-0.01wt% of boron, 0.003- 0.03wt% of nitrogen and remaining amount of iron and irreversible impurity are also added.

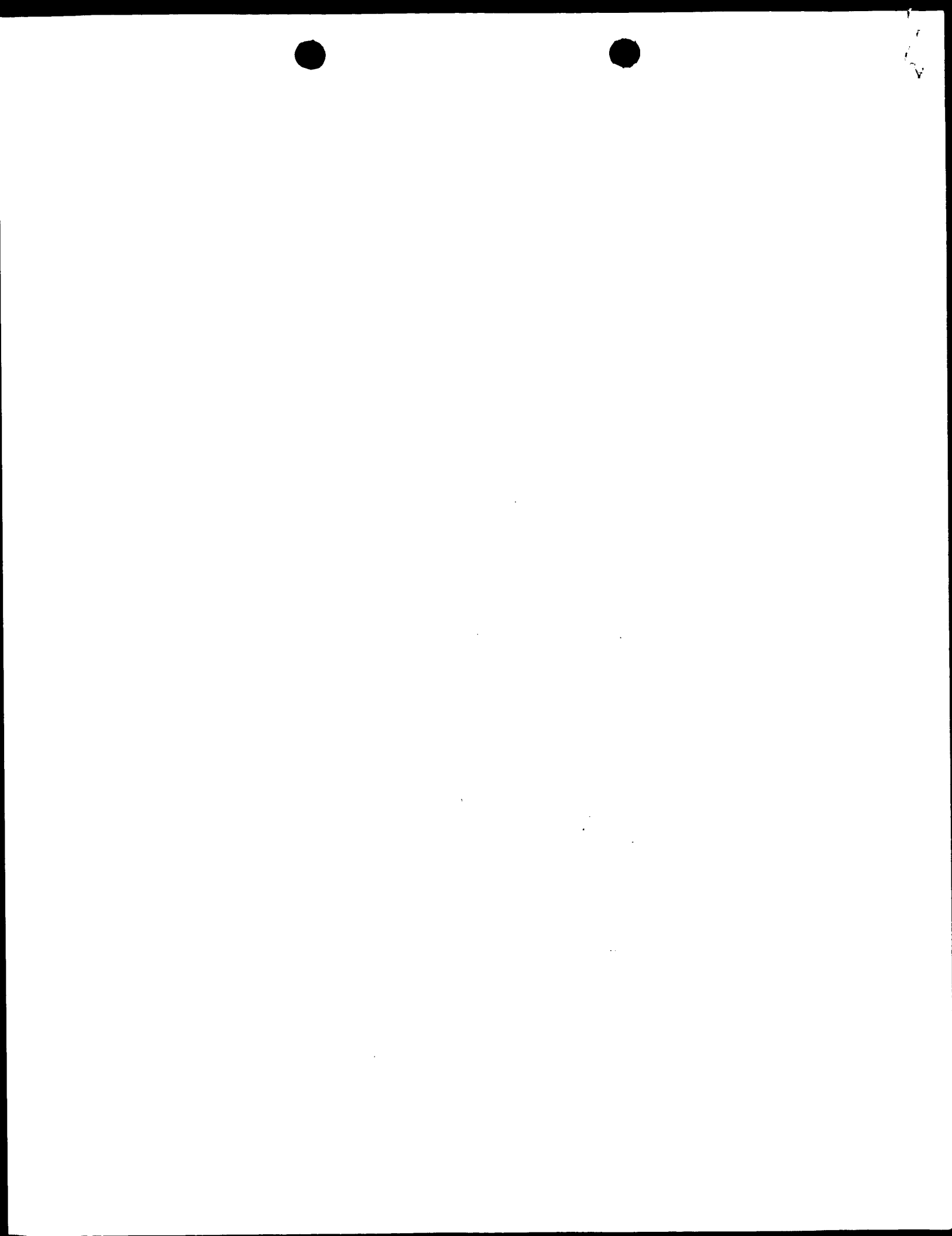
- ADVANTAGE - Excels in characteristics namely toughness and operativity. Improves creep strength in high temperature, remarkably. Improves reliability of welding connection, sharply.

- (Dwg.1/1)

OPD - 1996-06-20
 AN - 1998-124769 [12]
 - PAJ / JPO

PN - JP10006079 A 19980113
 PD - 1998-01-13
 AP - JP19960159314 19960620
 IN - KOMAI NOBUYOSHI;MASUYAMA FUJIMITSU;YOKOYAMA TOMOMITSU
 PA - MITSUBISHI HEAVY IND LTD
 TI - WELDING MATERIAL FOR FERRITIC HEAT RESISTANT STEEL
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a welding material by which a welded metal has high temp. strength equal or above to that of the existing high strength ferritic heat resistant steel and has excellent toughness.

- SOLUTION: This welding material is composed, by wt., of 0.03-0.12% C, 0.1-0.7% Si, 0.1-1% Mn, 0.002%-0.025% P, 0.001-0.015% S, 0.8-3% Cr, 0.01-1% Ni, 0.1-3% Mo, 0.01-0.5% V, 0.1-3% W, 0.01-0.2% Nb, 0.1-1.5% Re, 0.003-0.05% Al, 0.0001-0.01% B, 0.003-0.03% N and the balance iron with inevitable impurities.
 I - B23K35/30 ;C22C38/00 ;C22C38/54



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-6079

(43)公開日 平成10年(1998)1月13日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 2 3 K 35/30 | 3 2 0 | | B 2 3 K 35/30 | 3 2 0 E |
| C 2 2 C 38/00 | 3 0 1 | | C 2 2 C 38/00 | 3 0 1 Z |
| 38/54 | | | 38/54 | |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-159314

(22)出願日 平成8年(1996)6月20日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 駒井 伸好

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 増山 不二光

長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 横山 知充

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 フェライト系耐熱鋼用溶接材料

(57)【要約】

【課題】 高温環境下で使用される高強度フェライト系耐熱鋼の溶接材料に関する。

【解決手段】 重量%で、C:0.03~0.12%、Si:0.1~0.7%、Mn:0.1~1%、P:0.002~0.025%、S:0.001~0.015%、Cr:0.8~3%、Ni:0.01~1%、Mo:0.1~3%、V:0.01~0.5%、W:0.1~3%、Nb:0.01~0.2%、Re:0.1~1.5%、Al:0.003~0.05%、B:0.0001~0.01%、N:0.003~0.03%を含み残部は鉄および不可避免の不純物からなる高温強度と靱性に優れたフェライト系耐熱鋼用溶接材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、C:0.03~0.12%、Si:0.1~0.7%、Mn:0.1~1%、P:0.002~0.025%、S:0.001~0.015%、Cr:0.8~3%、Ni:0.01~1%、Mo:0.1~3%、V:0.01~0.5%、W:0.1~3%、Nb:0.01~0.2%、Re:0.1~1.5%、Al:0.003~0.05%、B:0.0001~0.01%、N:0.003~0.03%を含み残部は鉄および不可避的不純物からなる高温強度と靱性に優れたことを特徴とするフェライト系耐熱鋼用溶接材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高温高压下で使用される蒸気発生器、ボイラ等の熱交換器など、特に500℃以上の高温環境下で使用される高強度フェライト系耐熱鋼の溶接に好適な溶接材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ボイラ、化学工業、原子力用などの高温耐熱耐圧部材としては、オーステナイト系ステンレス鋼、Cr含有量が9~12%の高Crフェライト鋼、2・1/4Cr-1Mo鋼に代表される低Crフェライト鋼、炭素鋼などがあるが(以下、合金成分の含有量はすべて重量%を意味する)、これらは対象部材の使用温度、圧力、使用環境などに応じ、かつ経済性を考慮して選択されている。フェライト系耐熱鋼はオーステナイト系ステンレス鋼に比べ、CrおよびNi元素の含有量が少ないため安価であるという特徴がある。近年、経済性の観点からフェライト鋼の研究開発が盛んに行われ、高強度のフェライト鋼が開発されているが、それに見合う特性を有する溶接材料の開発は遅れている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は溶接後の溶接金属が既存の高強度フェライト系耐熱鋼と同等以上の高温強度を有し、かつ靱性に優れた溶接材料を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は従来添加元素として用いられていなかったRe元素を添加した組成を有する溶接材料であって、重量%で、C:0.03~0.12%、Si:0.1~0.7%、Mn:0.1~1%、P:0.002~0.025%、S:0.001~0.015%、Cr:0.8~3%、Ni:0.01~1%、Mo:0.1~3%、V:0.01~0.5%、W:0.1~3%、Nb:0.01~0.2%、Re:0.1~1.5%、Al:0.003~0.05%、B:0.0001~0.01%、N:0.003~0.03%を含み残部は鉄および不可避的不純物からなる高温強度と靱性に優れたことを特徴とする高強度フェライ

ト系耐熱鋼用溶接材料を提供するものである。以下に各成分の作用とその含有量の選定理由を説明する。

【0005】

【発明の実施の形態】CはCr、Fe、W、V、Nbと結合して炭化物を形成し高温強度に寄与するとともに、それ自身がオーステナイト安定化元素として組織を安定化する。0.03%未満では炭化物析出が不十分でクリープ破断強度が低く、また、0.12%を越える場合は炭化物が過剰析出して溶接金属が著しく硬化し衝撃特性が悪化する。また、溶接作業性もCの添加量に比例して悪くなるため、Cの適正含有量は0.03~0.12%である。

【0006】Siは脱酸剤として働き0.7%を越えると靱性が著しく低下し、強度に対しても有害である。Siの含有量は0.1~0.7%とする。

【0007】Mnは組織の安定化に有効であるが、0.1%未満では十分な効果が得られず、1%を越えると溶接金属を硬化させる。よってMnの含有量は0.1~1%とする。

【0008】P、Sはいずれも靱性、加工性に有害な元素で、Sが極微量であっても粒界やCr₂O₃スケール皮膜を不安定にし、強度、靱性低下の原因となるから、許容範囲内でもできるだけ少ないほうがよい。不可避な含有量として、Pは0.002~0.025%、Sは0.001~0.015%とした。

【0009】Crは耐熱鋼の耐酸化性、高温腐食性の点から不可欠な元素であり、その含有量が0.8%未満では十分な耐酸化性、高温腐食性が得られない。一方3%を越えて添加すると、むしろ強度と靱性を損ない経済性の観点からも不利となる。従って、Crの含有量は0.8~3%とする。

【0010】Niはオーステナイト安定化元素であり、かつ靱性改善に寄与するが、その含有量が1%を越えると高温クリープ強度を損なう。また経済性を鑑みても大量添加は不利である。従ってNiの含有量は0.01~1%とする。

【0011】Moはクリープ強度の向上に有効であるが、0.1%以下では十分な効果が得られず、3%を越えると高温で金属間化合物が析出し靱性が低下するだけでなく、強度に対しても効果がなくなる。従って、0.1~3%とした。

【0012】VはC、Nと結合してV(C, N)等の微細析出物を形成する。この析出物は高温での長時間クリープ強度の向上に大きく寄与するが、0.01%未満では十分な効果が得られず、0.5%を越える場合にはかえってクリープ強度と靱性を損なう。よって、Vの適正含有量は0.01~0.5%である。

【0013】Wは固溶強化および微細炭化物析出強化元素としてクリープ強度の向上に有効であり、特にMoとの複合添加により、さらにクリープ強度を高めることが

できる。0.1%未満では効果がなく、3%を越えると鋼を硬化させ溶接作業性も損なうため、0.1~3%の範囲とする。

【0014】NbはVと同様C、Nと結合してNb(C, N)を形成しクリープ強度に寄与する。特に600℃以下の比較的低温では著しい強度改善効果を示す。また、溶接金属の組織を微細化する効果もあり、適量であれば靱性改善にも効果がある。0.01%未満では上記の効果が得られず、また0.2%を越える場合は未固溶NbCが増えクリープ強度と靱性を損なう。従って、Nb含有量は0.01~0.2%が適当である。

【0015】Reの添加は本発明ワイヤ成分の特徴であり、添加量に比例してクリープ強度を高めることを見いだした。これは固溶強化によるものであるが、重要なことは同様の働きをするMoやWと同時に添加しても、さらにクリープ強度が増すことである。よって、経済性を考え0.1~1.5%とするのが適当である。

【0016】Alは脱酸素元素として必須であり、含有量として0.003%以下では効果がなく、0.05%を越える場合はクリープ強度を損なうため、Alの含有量は0.003~0.05%とする。

【0017】Bは極微量の添加により炭化物の分散、安定化させる効果がある。0.0001%未満ではその効果が小さく、0.01%を越えると加工性を損なうから、Bの添加はその含有量を0.0001~0.01%の範囲にするのがよい。

【0018】NはV、Nbとの炭窒化物形成に必要で

0.003%未満ではその効果がない。しかしながら、0.03%を越える場合は組織が微細化するとともに窒化物が粗大化し強度と靱性を損なう。よってNの含有量は0.03%以下とし0.003~0.03%とする。

【0019】

【実施例】厚さ：20mmの2.25Cr-1Mo鋼、2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼、9Cr-1Mo-V-Nb鋼で図1に示すような開先（被溶接材1の厚さ $t=20$ mm、開先角度 $\theta=20^\circ$ 、裏当材2使用でルートギャップ $L=20$ mm）を形成し、表1に示す成分組成のワイヤ径：1.6mmの溶接ワイヤを用い、表2に示す母材との組合わせと、表3に示す溶接条件でTIG溶接した。得られた溶接金属に715℃、2時間の後熱処理をした後、溶接金属のクリープ破断強度と衝撃特性を調査するため、溶接金属よりクリープ破断試験片とシャルピー衝撃試験片を採取した。クリープ破断試験は試験温度を650℃とし、応力は70MPaおよび100MPaとした。シャルピー衝撃試験は0℃にて2mmVノッチ試験片にて、ノッチ位置を溶接金属中央として衝撃試験を実施した。また、溶接時に溶接作業性について評価した。表2に試験結果を併せて示す。表2における溶接作業性の記号中、◎は既存の溶接材料より優れているものを、○は既存の溶接材料と同等のものを、△は既存の溶接材料より少し劣っているものを、×は既存の溶接材料より悪いものを示す。

【0020】

【表1】

表1

| 区分 | ワイヤ | ワイヤ化学成分(重量%) | | | | | | | | | | | | | | |
|------|-----|--------------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | V | W | Nb | Re | Al | B | N |
| 本発明例 | T1 | 0.03 | 0.22 | 0.21 | 0.010 | 0.005 | 1.23 | 0.05 | 0.13 | 0.05 | 1.74 | 0.08 | 0.23 | 0.008 | 0.009 | 0.012 |
| | T2 | 0.04 | 0.35 | 0.12 | 0.008 | 0.003 | 1.46 | 0.12 | 0.23 | 0.23 | 1.36 | 0.06 | 1.41 | 0.009 | 0.008 | 0.011 |
| | T3 | 0.05 | 0.53 | 0.34 | 0.007 | 0.007 | 2.23 | 0.26 | 0.35 | 0.31 | 1.48 | 0.08 | 1.32 | 0.013 | 0.004 | 0.008 |
| | T4 | 0.06 | 0.68 | 0.88 | 0.003 | 0.012 | 2.43 | 0.38 | 1.34 | 0.32 | 0.84 | 0.05 | 0.96 | 0.013 | 0.006 | 0.004 |
| | T5 | 0.04 | 0.56 | 0.89 | 0.004 | 0.008 | 2.78 | 0.64 | 1.97 | 0.39 | 0.32 | 0.03 | 0.83 | 0.011 | 0.008 | 0.020 |
| | T6 | 0.08 | 0.43 | 0.98 | 0.009 | 0.008 | 2.34 | 0.38 | 2.75 | 0.48 | 0.13 | 0.13 | 0.45 | 0.007 | 0.004 | 0.006 |
| | T7 | 0.12 | 0.35 | 0.46 | 0.008 | 0.007 | 2.36 | 0.88 | 0.23 | 0.18 | 1.88 | 0.15 | 0.35 | 0.004 | 0.008 | 0.011 |
| | T8 | 0.08 | 0.38 | 0.56 | 0.024 | 0.004 | 0.96 | 0.69 | 0.34 | 0.31 | 1.94 | 0.08 | 0.23 | 0.008 | 0.006 | 0.003 |
| | T9 | 0.05 | 0.42 | 0.46 | 0.021 | 0.011 | 2.41 | 0.94 | 0.59 | 0.26 | 1.23 | 0.02 | 0.13 | 0.026 | 0.005 | 0.008 |
| 比較例 | T10 | 0.08 | 0.43 | 0.45 | 0.008 | 0.005 | 2.26 | — | 1.08 | — | — | — | — | 0.010 | — | 0.008 |
| | T11 | 0.09 | 0.36 | 0.72 | 0.008 | 0.006 | 8.98 | 0.67 | 0.91 | — | — | 0.04 | — | 0.030 | — | 0.150 |
| | T12 | 0.06 | 0.33 | 0.34 | 0.009 | 0.006 | 2.31 | — | 1.12 | — | 1.66 | — | — | 0.007 | — | 0.014 |
| | T13 | 0.07 | 0.46 | 0.54 | 0.006 | 0.006 | 2.44 | 1.84 | 1.03 | — | — | — | — | 0.006 | — | 0.022 |
| | T14 | 0.09 | 0.67 | 0.38 | 0.004 | 0.009 | 0.93 | 0.53 | 4.38 | — | — | — | — | 0.013 | — | 0.006 |
| | T15 | 0.12 | 0.44 | 0.44 | 0.016 | 0.004 | 3.10 | 0.36 | 2.38 | 0.03 | — | 0.05 | — | 0.011 | — | 0.080 |
| | T16 | 0.02 | 0.35 | 0.86 | 0.010 | 0.006 | 2.36 | 0.64 | 1.25 | 0.31 | — | 0.2 | — | 0.006 | — | 0.003 |
| | T17 | 0.03 | 0.23 | 0.65 | 0.007 | 0.006 | 9.08 | 0.66 | 0.23 | 0.34 | 2.38 | 0.1 | 0.45 | 0.004 | 0.013 | 0.021 |
| | T18 | 0.13 | 0.78 | 0.78 | 0.028 | 0.008 | 2.38 | 0.31 | 0.35 | 0.35 | 1.12 | 0.09 | 3.41 | 0.007 | 0.014 | 0.010 |
| | T19 | 0.26 | 0.46 | 1.31 | 0.026 | 0.012 | 2.65 | 1.20 | 0.64 | 0.33 | 1.88 | 0.03 | 1.06 | 0.008 | 0.008 | 0.026 |

【0021】

【表2】

表 2

| 区分 | ワイヤ | クリープ破断特性 | | 衝撃特性 0℃吸収 エネルギー (J) | 溶接 作業性 | 供試母材 |
|------|-----|----------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------|-------------------------|
| | | 650℃、100MPa クリープ破断時間(h) | 650℃、70MPa クリープ破断時間(h) | | | |
| 本発明例 | T1 | 12301 | 23967 | 230 | ◎ | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T2 | 10371 | 28913 | 180 | ◎ | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T3 | 13481 | 30541 | 170 | ◎ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T4 | 13847 | 43512 | 157 | ◎ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T5 | 13411 | 35468 | 267 | ◎ | 9Cr-1Mo-V-Nb鋼 |
| | T6 | 18841 | 27891 | 310 | ◎ | 9Cr-1Mo-V-Nb鋼 |
| | T7 | 13458 | 36897 | 306 | ◎ | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T8 | 10987 | 34123 | 328 | ◎ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T9 | 12341 | 31478 | 235 | ◎ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| 比較例 | T10 | 121 | 232 | 72 | ○ | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T11 | 8413 | 12302 | 34 | △ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T12 | 210 | 408 | 41 | ○ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T13 | 58 | 207 | 68 | ○ | 9Cr-1Mo-V-Nb鋼 |
| | T14 | 614 | 1203 | 21 | △ | 9Cr-1Mo-V-Nb鋼 |
| | T15 | 654 | 1309 | 10 | × | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T16 | 814 | 1101 | 47 | ○ | 2.25Cr-1Mo鋼 |
| | T17 | 5476 | 8004 | 32 | △ | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T18 | 4566 | 7654 | 21 | × | 2.25Cr-0.1Mo-1.6W-V-Nb鋼 |
| | T19 | 1141 | 3424 | 13 | × | 9Cr-1Mo-V-Nb鋼 |

【0022】

【表3】

表 3

| 電 流 (A) | 電 圧 (V) | 溶接速度 (cm/mm) | 入 熱 (kJ/cm) | 余熱・パス間温度 (℃) |
|------------|------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 170 ~ 230 | 10 ~ 24 | 7 ~ 12 | 1.1~2.3 | 150 ~ 200 |

【0023】ワイヤT1～T9はいずれも本発明の要件を満たしており、溶接金属はベイナイト単相組織となった。溶接作業性は既存の溶接材料と同等以上であり、試験結果より、後熱処理後のクリープ破断特性は近年開発された高強度フェライト鋼の強度をも越えている。また、衝撃特性についても、吸収エネルギーで150J以上と高強度と靱性を兼ね備えた溶接材料であることが確認された。

【0024】ワイヤT10～T19は比較例を示す。ワイヤT10は通常の耐熱鋼用として使用されている2.25Cr-1Mo系ワイヤの例であり、T11は9Cr-1Mo-V-Nb系ワイヤの例である。T12～T19はワイヤの成分を本発明範囲外としたものである。

【0025】T10の衝撃特性は他の比較例よりは良好であるが、本発明ワイヤに比べ衝撃特性、クリープ破断特性とも著しく劣っている。T11はクリープ破断特性は他の比較例よりは良好であるが衝撃特性が悪く溶接作業性がT10に比べ劣っていた。

【0026】T12はT10にWを添加したものであるが、NbやRe元素を含有しないため、T10よりクリープ破断特性はわずかに改善されたのみである。T13はNiの添加量を本発明ワイヤのNi量の上限より多くしたものであるが、T11を除く他の比較例よりは衝撃

特性は改善されるものの、他の比較例よりもクリープ破断特性は劣化している。T14はMo量が本発明ワイヤのMo量の上限を越えたものであって、溶接金属の硬さが著しく硬化し、吸収エネルギーが著しく低く、衝撃特性はとうてい本発明ワイヤのそれに対して著しく悪い。T15はN量が本発明ワイヤのN量の上限を越えるものであって、溶接金属にブローホールが発生するとともに衝撃特性に乏しい。T16は本発明ワイヤのC量より低いもので、溶接作業性は良好であったが、溶接金属の組織がフェライトとベイナイトの二相組織となり、クリープ破断特性が本発明のそれに比し悪い。また、衝撃特性もT10より劣っている。

【0027】T17はMo、W、V、NbおよびReなど、クリープ破断特性を改善する元素が添加されているが、Cr量が本発明ワイヤのCr量の上限を越えており、溶接金属中にフェライトが生成し衝撃特性が悪い。また、溶接作業性もT11と同様に悪いものであった。T18はReを本発明ワイヤのRe量の上限を越えて、大量に添加したものである。クリープ破断特性は改善されているが、溶接作業性が悪く、衝撃特性も低い。T19はC量が本発明ワイヤのC量の上限を越えて添加されており、溶接時に割れが発生した。溶接金属も著しく硬化し、衝撃特性も劣っている。

【0028】

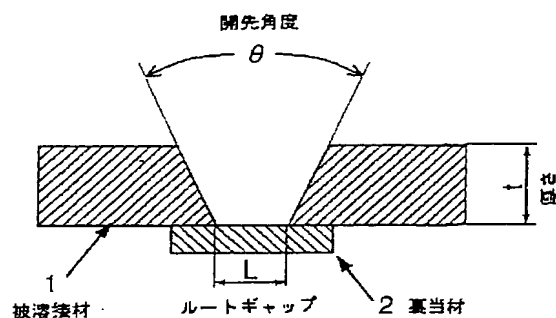
【発明の効果】本発明溶接材料は従来の2.25Cr-1Mo系および9~12Cr鋼用溶接ワイヤと比較して、高温でのクリープ強度を著しく高めたものであり、靱性および作業性などの特性にも優れている。各種発電用ボイラ、化学圧力容器などに使用される低Crフェラ

イト系耐熱鋼を溶接する際に本発明の溶接材料を使用することにより、溶接継手の信頼性を大幅に向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の溶接材料を用いて溶接する際の開先形状を示す図。

【図1】



$3^0 \rightarrow H$

$3^2 \rightarrow M$

$3^3 \rightarrow$